



Una publicación de la
Universidad Autónoma de Nuevo León

Dr. Jesús Ancer Rodríguez
Rector

Ing. Rogelio G. Garza Rivera
Secretario General

Dr. Juan Manuel Alcocer González
Secretario Académico

Lic. Rogelio Villarreal Elizondo
Secretario de Extensión y Cultura

Dr. Celso José Garza Acuña
Director de Publicaciones

Dr. Sergio Salvador Fernández Delgadillo
Director de la Facultad de Ciencias Químicas

Dra. Idalia Gómez de la Fuente
Editor Responsable

CONSEJO EDITORIAL
Dr. Teófilo Rojo Aparicio
Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco

Dr. Aarón Sánchez Juárez
Centro de Investigación en Energía, UNAM

Dr. Miguel José Yacamán
University of Texas at San Antonio

COMITÉ EDITORIAL
Dr. Tomás C. Hernández García
Dra. Yolanda Peña Méndez
Dra. Perla Elizondo Martínez
Dra. María Teresa Garza González
Dr. Alejandro Vázquez Dimas

COMITÉ EDITORIAL INVITADO
Dra. Sarah Ruth Messina Fernández
Dra. Cecilia López Mata
Dra. Claudia Estela Saldaña Durán

REDACCIÓN
Dra. María de Jesús de la Garza Galván
Juan Manuel Ceballos Guzmán

DISEÑO
Lic. Cuauhtémoc Jesús Cruz Núñez

Química Hoy Chemistry Sciences, Volumen 3, Nº 4, Octubre - Diciembre de 2013. Fecha de publicación: 13 de Diciembre de 2013. Revista trimestral, editada y publicada por la Universidad Autónoma de Nuevo León, a través de la Facultad de Ciencias Químicas. Domicilio de la publicación: Edificio Redondo 3er. piso, FCQ-UANL, Av. Pedro de Alba S/N Cd. Universitaria, C.P. 66400, San Nicolás de los Garza, N. L. Tel. +52 81 83294000 Ext. 6240. Fax +52 81 83765375. Editor Responsable: María Idalia del Consuelo Gómez de la Fuente. Impresión por: Servicios Gráficos de la FCQ, Av. Pedro de Alba S/N Cd. Universitaria, C.P. 66400, San Nicolás de los Garza, N. L. Fecha de terminación de impresión: 19/12/2013. Tiraje: 500 ejemplares. Distribuido por: Universidad Autónoma de Nuevo León, a través de la Facultad de Ciencias Químicas, Alfonso Reyes 4000 norte 5° piso, San Nicolás de los Garza, N.L., México, C.P. 64440.

Número de reserva de derechos al uso exclusivo del título Química Hoy Chemistry Sciences otorgada por el Instituto Nacional del Derecho de Autor: 04-2009-111812460500-102, de fecha 18 de noviembre de 2009. Número de certificado de licitud de título y contenido 14,920 de fecha 23 de Agosto de 2010, concedido ante la Comisión Calificadora de Publicaciones y Revistas Ilustradas de la Secretaría de Gobernación. ISSN 2007-1183. Registro de marca ante el Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial No. 1,182,083.

Las opiniones y contenidos expresados en los artículos son responsabilidad exclusiva de los autores.

Prohibida su reproducción total o parcial, en cualquier forma o medio, del contenido editorial de este número.

Impreso en México
Todos los derechos reservados
© Copyright 2013

revistachemistrysciences@gmail.com

Contenido

Octubre - Diciembre de 2013, Vol. 3, No. 4

- 1 **Efecto de la temperatura en la respuesta electroquímica en un electrolizador tipo PEM utilizando como ánodo Pt-IrO₂/Ebonex-Ta**
J.C. Cruz, R. Mena-Rivero y E. Fuentes Quezada
- 6 **Caracterización electroquímica de una celda de combustible utilizando como cátodo Pt-IrO₂/Ebonex-Ta**
J.C. Cruz, R. Mena-Rivero y E. Fuentes Quezada
- 13 **Aplicación del análisis probabilístico de seguridad en el diseño de una planta productora de hidrógeno**
Teresa Ruiz Sánchez, Juan Luis Francois, Pamela F. Nelson y M. Javier Cruz-Gómez
- 21 **Análisis FT-IR y DLS de una probable ruta química para la síntesis de nanopartículas de CuInSe₂: influencia de la concentración de Selenio**
A. Suárez-Gómez, R. Castañeda-Valderrama, M.A. Carreón-Álvarez y M. Sánchez-Tizapa
- 26 **Determinación de un modelo de cinética de cristalización de ZnO**
Ana C. Alanís, Graciela Maaward, Carolina Platt, Franz W. Voss y Alejandro J. Álvarez
- 35 **Obtención de hidrógeno utilizando la energía residual de las pilas usadas**
José Antonio Guevara García, Beatriz Morales Chamorro, Brian Manuel González Contreras y Miguel Ángel Munive Rojas
- 38 **Estudio de la variación del contenido de W en catalizadores de carburos en la reacción de HDS de una molécula modelo.**
Adriana Isabel Reyes de la Torre, José Aarón Melo Banda, Ana María Mendoza Martínez, Rebeca Silva Rodrigo, Benjamín Portales Martínez, Nancy Patricia Díaz Zavala y Beatriz Escobar Morales.
- 42 **Cuantificación de emisiones de metano en digestores anaerobios rurales empleados en el tratamiento de residuos agrícolas**
Bernd Weber y Sabrina Eichenauer



Caracterización electroquímica de una celda de combustible utilizando como cátodo Pt-IrO₂/Ebonex-Ta

J.C. Cruz^{a*}, R. Mena-Rivero^a, E. Fuentes Quezada^b

^aDivisión de Estudios de Posgrado e Investigación, Instituto Tecnológico de Chetumal, Av. Insurgentes No. 330, C.P. 77013, Col. David Gustavo Gtz., Chetumal, Quintana Roo, México.

^bCentro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S.C., Parque Tecnológico Querétaro, Sanfandila, 76703 Pedro Escobedo, Querétaro, México.

*E-mail: jcca12345@hotmail.com

Recibido 30 Agosto 2013, Aceptado 25 Septiembre 2013

Resumen

En el presente trabajo se determinaron los parámetros electrocinéticos y termodinámicos de un electrodo dual en el compartimiento del O₂ en modo Celda de Combustible utilizando como catalizadores Pt-IrO₂ soportado en Ebonex dopado con Tantalio para la reducción de O₂ y tela de carbón con Pt al 30% soportado en C/Vulcan para el compartimiento de hidrógeno. Las pruebas de polarización y los espectros de impedancia electroquímica se realizaron variando la temperatura de operación de 27-80°C ; se observó una mejora en el desempeño de la celda en la zona mixta y en la corriente límite al incremento de la misma.

Palabras clave: Ebonex dopado con Ta, Pt-IrO₂, RRO

Abstract

In this work, the electrokinetic and thermodynamic parameters of a dual electrode compartment O₂ fuel cell mode using Pt-IrO₂ catalysts supported on Tantalum doped Ebonex for O₂ reduction and carbon cloth with Pt 30 % supported on C / Vulcan for hydrogen compartment. Polarization tests and electrochemical impedance spectra were performed by varying the operating temperature of 27-80 ° C, showed an improvement in cell performance in the mixed zone and to increase the current limit.

Keywords : Ta-Doped Ebonex, Pt-IrO₂, ORR

1. Introducción

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte de forma directa y eficiente la energía química de un combustible en energía eléctrica mediante una reacción electroquímica. Las celdas de combustible se clasifican básicamente de acuerdo al electrolito que utilice y el rango de temperatura en el que opere. Las celdas de baja temperatura generalmente requieren de un catalizador e intercambiadores para eliminar el calor. Las celdas que utilizan como electrolito un polímero operan entre 20 y 100°C. Las celdas de combustible tipo PEM poseen como ventajas trabajar a bajas temperaturas, obtener alta densidad de potencia y alta eficiencia. La reacción electroquímica que se lleva a cabo en estos dispositivos es dos o tres veces más eficiente que la obtenida a través una máquina de combustión interna, la cual está sujeta al ciclo de Carnot [1,2]. La eficiencia en este tipo de máquinas está dada por:

$$\text{Eficiencia de Carnot} = (T_H - T_L) / T_H \quad (1)$$

Donde, T_H es la temperatura absoluta alta y T_L la temperatura absoluta baja de la máquina. Por otro lado, la eficiencia teórica de una celda de combustible está relacionada con dos propiedades termodinámicas, la energía libre de Gibbs (ΔG°) y la entalpía (ΔH°) de la reacción de oxidación:

$$\text{Máxima Eficiencia de Celda} = \Delta G^\circ / \Delta H^\circ \quad (2)$$

Las celdas de combustible con membrana de intercambio protónico (PEMFC) que son alimentadas con hidrógeno como combustible y oxígeno como comburente, además de producir energía eléctrica, como intermediarios, produce únicamente agua y calor, por tal razón, estos dispositivos se postulan como una tecnología para sustituir las actuales fuentes de energía y así disminuir el deterioro del medio ambiente.

En una PEMFC, la membrana polimérica se encuentra entre dos electrodos porosos con electrocatalizadores al cual se le denomina ensamble membrana-electrodo, MEA (Membrane Electrode Assemblies). El MEA es la estructura central y principal de una PEMFC, ya que es aquí donde el hidrógeno y el oxígeno reaccionan electroquímicamente para generar una corriente eléctrica.

Otro de los componentes que constituyen una celda de combustible tipo PEM son los distribuidores de flujos reactivos, llamados platos mono-polares finales en una mono-celda y platos bipolares cuando separan varias celdas en un arreglo o stack. Entre sus funciones principales destacan: distribuir de forma uniforme los gases reactivos sobre la superficie de los electrodos, conectar eléctricamente en serie las celdas, separar los gases entre las celdas adyacentes, y proveer una estructura de soporte al stack.

En la PEMFC se llevan a cabo dos semi-reacciones (oxidación y reducción). En el ánodo tiene lugar la reacción de oxidación del hidrógeno (ROH) a protones y



electrones. Los protones migran a través de la membrana de conducción protónica; mientras tanto, los electrones fluyen por un circuito externo a la PEMFC.

Electrones y protones convergen en el cátodo, donde reaccionan con el oxígeno para formar agua. En el cátodo se lleva a cabo la reacción de reducción de oxígeno (RRO) como se muestra en la figura 1. De las reacciones que ocurren en la celda de combustible, la RRO es la más lenta por lo que determina la velocidad de reacción global y, por lo tanto, el desempeño global de la PEMFC.

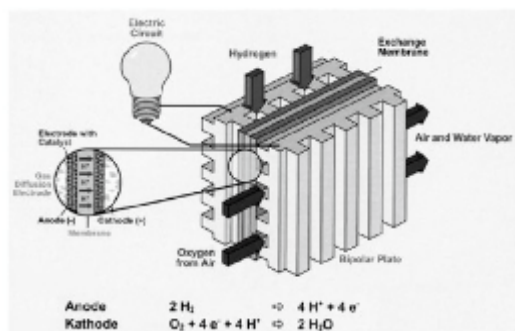
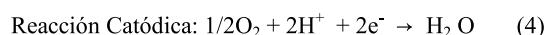


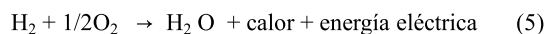
Figura 1. Esquema de una celda de combustible tipo Electrolito Sólido Polimérico [2].

1.1 Termodinámica de la Celda

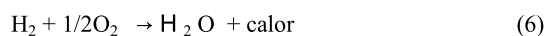
Las reacciones electroquímicas básicas que se llevan a cabo en la celda de combustible ocurren simultáneamente en ambos lados de la membrana, y estas son:



Reacción global:



La oxidación del hidrógeno es un proceso exotérmico, lo que significa que hay energía liberada en forma de calor durante el proceso electroquímico. La energía en forma de calor (o entalpía) de una reacción química es la diferencia entre el calor de formación de productos y reactivos.



$$\Delta H = (\text{hf}) \text{H}_2\text{O} - (\text{hf}) \text{H}_2 - (\text{hf}) 1/2 \text{O}_2 \quad (7)$$

El calor de formación de agua líquida es -286.02 kJmol⁻¹ (a 25°C) y el calor de formación de elementos es, por definición, igual a cero. Por tanto:

$$\Delta H = -286.02 \text{ kJmol}^{-1} - 0 - 0 = -286.02 \text{ kJmol}^{-1} \quad (8)$$

El signo negativo de la entalpía en la reacción química significa que el calor se libera en la reacción, es decir,

ocurre en forma exotérmica. Esta ecuación solo es válida a condiciones estándares de presión y temperatura (25 °C y 1 atmósfera).

1.2.- Potencial teórico

En las celdas de combustible una fracción de la energía es liberada en forma de calor y otra fracción es extraída en forma de energía eléctrica. La máxima porción de energía de reacción que puede ser convertida en electricidad corresponde a la energía libre de Gibbs:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (9)$$

A 25 °C, solamente 237.34 kJ mol⁻¹ pueden ser convertidos en trabajo eléctrico, mientras que 48.68 kJ mol⁻¹ son convertidos en energía en forma de calor. Desde el punto de vista electroquímico, el máximo trabajo eléctrico producido por una celda de combustible está determinado por:

$$W_{el} = qE \quad (10)$$

Donde:

W_{el} = Trabajo eléctrico (Jmol⁻¹)

q = Carga (Coulomb mol⁻¹)

E = Potencial (Volts)

La carga total transferida en la reacción de la celda de combustible por mol de H₂ consumido está dada por:

$$q_{tot} = nN_{Avg} q_e \quad (11)$$

Dónde:

n = Número de electrones por mol de H₂ (2e⁻ por molécula)

N_{Avg} = Número de Avogadro (6.022 × 10²³ moléculas/mol)

q_e = Carga de 1 electrón (1.602 × 10⁻¹⁹ Coulomb/electrón)

El producto del número de Avogadro y la carga de un electrón, es conocida como la constante de Faraday, $F = 96,485$ Coulomb/electrón-mol. Por lo tanto el trabajo eléctrico es:

$$W_{el} = nFE \quad (12)$$

Obteniendo la máxima energía eléctrica en la celda de combustible, tenemos:

$$W_{el} = -\Delta G \quad (13)$$

Siendo el voltaje teórico de la celda de combustible:

$$E = -\Delta G/nF \quad (14)$$

Debido a que ΔG , n y F tienen valores conocidos, el voltaje teórico de la celda de combustible del sistema hidrógeno/oxígeno, puede ser calculada a partir de la última ecuación, A 25° C, el voltaje teórico de una monocelda de combustible hidrógeno/oxígeno es de 1.23V [2, 4].

1.3 - Efecto de la temperatura

El voltaje teórico de la celda cambia con la temperatura. Sustituyendo la ecuación $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ en la ecuación (14), tenemos:

$$E = -\left(\frac{\Delta H}{nF} - \frac{T\Delta S}{nF}\right) \quad (15)$$

Note que tanto ΔH como ΔS están en función de la temperatura y son negativos, como se muestra en la tabla 1. Las ecuaciones que describen el efecto de la temperatura son:

$$h_T = h_{298.15} + \int_{298.15}^T C_p dT$$

$$s_T = s_{298.15} + \int_{298.15}^T \frac{1}{T} C_p dT \quad (16,17)$$

Tabla 1. Entalpías, entropías y energía libre de Gibbs para el proceso de oxidación del hidrógeno [3].

	ΔH (kJmol ⁻¹)	ΔS (kJmol ⁻¹)	ΔG (kJmol ⁻¹)
$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O_{(l)}$	-286.02	-0.1633	-237.34
$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O_{(g)}$	-241.98	-0.0444	-228.74

El calor específico del gas también está en función de la temperatura. Una relación empírica muy utilizada es la siguiente:

$$C_p = a + bT + cT^2 \quad (18)$$

donde a, b y c son coeficientes empíricos, diferentes para cada gas los cuales se muestran en la Tabla 2. Sustituyendo la ecuación (18) en las ecuaciones (16) y (17) e integrando se obtiene las siguientes ecuaciones:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298.15} + \Delta a(T - 298.15) + \Delta b \frac{T^2 - 298.15^2}{2} + \Delta c \frac{T^3 - 298.15^3}{3} \quad (19)$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298.15} + \Delta a \ln\left(\frac{T}{298.15}\right) + \Delta b(T - 298.15) + \Delta c \frac{T^2 - 298.15^2}{2} \quad (20)$$

donde Δa , Δb y Δc son la diferencia entre los coeficientes a, b y c respectivamente de los productos y reactivos, siendo esto:

$$\Delta a = a_{H_2O} - a_{H_2} - 1/2 a_{O_2}$$

$$\Delta b = b_{H_2O} - b_{H_2} - 1/2 b_{O_2}$$

$$\Delta c = c_{H_2O} - c_{H_2} - 1/2 c_{O_2}$$

Tabla 2. Coeficientes para determinar el Cp respecto a la temperatura en Jmol⁻¹K⁻¹ [3].

	a	b	c
Hidrógeno (H ₂)	28.91404	-0.00084	2.01E-06
Oxígeno (O ₂)	25.84512	0.012987	-3.9E-06
Vapor de agua	30.62644	0.009621	1.18E-06

A temperaturas por debajo de los 100°C los cambios de Cp, ΔH y ΔS son muy pequeños, pero a mayores temperaturas no deben ser omitidos. Como se muestra en la tabla 3, el potencial teórico decrece con la temperatura.

Tabla 3. Cambio de los parámetros termodinámicos respecto a la temperatura y resultados del potencial teórico.

T(K)	ΔH	ΔG	ΔS	E(v)
298.15	-286.02	-237.34	-0.16328	1.230
333.15	-284.85	-231.63	-0.15975	1.200
353.15	-284.18	-228.42	-0.15791	1.184
373.15	-283.52	-225.24	-0.15617	1.167

2. Parte experimental

2.1. Materiales

La tinta catalítica que se utilizó para la construcción de los ensambles estuvo constituida por una mezcla 50:50 de material catalítico y material soporte, el primero corresponde al Pt-IrO₂ (con una composición, a su vez, 50:50) y el segundo de TinO_{2n-1}-Ta (Ebonex dopado con Ta), respectivamente. Este material se sintetizó de acuerdo a la metodología descrita en un trabajo previo. Se utilizó además tela difusora de gas (GDL's) suministrada por E-Tek, así como, una solución de Nafión al 5% marca Aldrich®. La membrana empleada en los ensambles fue Nafión 115 adquirida por Ion Power®. Dicha membrana se pre-trató en cuatro diferentes baños calientes. El primer baño se realizó en una solución de H₂O₂ al 3%, seguido de un enjuague con agua des-ionizada, cada baño con una duración de una hora.

El tercer y cuarto baño se realizó en una solución 1M de H₂SO₄ seguido de un enjuague en agua desionizada cada uno con una duración de una hora. La temperatura de los baños fue de 80°C.

Después del pre-tratamiento, las membranas se mantuvieron sumergidas en agua desionizada para su posterior uso.

2.2. Carga catalítica

Para la tinta catalítica catódica se asumió una composición del 67% de material catalítico/soporte y

33% de Nafión, dicha mezcla se diluyó en etanol con la finalidad de facilitar la dispersión de las partículas. La cantidad de soporte (Ebonex dopado con Ta), así como de material catalítico que se peso fue de 10.9 mg. De acuerdo con la composición del Pt-IrO₂, 5.45 mg corresponden al Pt y 5.45 mg al IrO₂. La cantidad de Nafión al 5% que se utilizó para la tinta fue de 214.74 mg (250 μ L que corresponden al 33% de la composición de la tinta). La tinta resultante se colocó en un baño ultrasónico durante 1 hora, para después realizar el depósito de la misma sobre la membrana, utilizando la técnica de rociado en caliente con aerógrafo.

Para conocer la carga catalítica, esta se determinó por pesado. El peso de la membrana sin depósito resultó de 1.7262 g y el peso con depósito fue de 1.7298 g. Por diferencia de estas dos cantidades, se determinó la cantidad catalítica depositada, la cual resultó de 3.6 mg. De esa cantidad, solo 2.41 mg (67%) corresponde al material catalítico soportado. Ya que el área del ensamble en que se depositó la tinta fue de 5 cm², la carga catalítica corresponde a 0.5 mg/cm².

Para el lado anódico del ensamble, se utilizó tela difusora de gas (tela de carbón) con una carga catalítica de 0.77 mg/cm² de Pt/C 30%. Construido el ensamble, éste se presio en caliente a una temperatura de 130°C y una presión de 75 psi durante 90 segundos utilizando una prensa hidráulica Autofour con placas de calentamiento programables marca Carver. Fabricado el ensamble, este se colocó en la celda de pruebas utilizando dos empaques, la presión de torque a la que se sometió la celda fue de 25 psi.

2.4 Caracterización electroquímica

Para la parte experimental se utilizó una estación de pruebas ElectroChem, Inc. (Power Station, System Interface) acoplado a un controlador de flujos de la misma marca. Para los estudios de espectroscopia de impedancia, se utilizó un Potenciostato-Galvanostato AutoLab acoplado a un Booster 20 A ambos controlados por un software de computadora.

El flujo de gases humidificados de alimentación (H₂/O₂) fue de 50/100 cc/min. a presión ambiente. Las temperaturas a las que se sometió la celda fueron de 27, 40, 60 y 80 °C.

3. Resultados y Discusión

En las curvas de polarización de Fig. 2 a diferentes temperaturas de operación pueden observarse las tres zonas características que presentan, la zona de activación, la zona óhmica (o mixta) y la zona de transferencia de masa (o difusión). El comportamiento de las mismas no sigue una tendencia respecto al aumento de la temperatura, ya que a 40°C se esperaba que el desempeño fuera mayor que a 27°C, sin embargo, es menor. Lo anterior puede atribuirse a un posible error en las mediciones.

Por otro lado, no puede observarse el efecto de la temperatura sobre el potencial a circuito abierto, ya que no se logró alcanzar, limitados por el tiempo de experimentación, así que todas las curvas de polarización se iniciaron a un potencial cercano a 0.84V. Si consideramos que para un ensamble Pt/Pt el OCP que se

obtiene es cercano a 1V [2], el potencial obtenido con ese catalizador sintetizado es relativamente bajo.

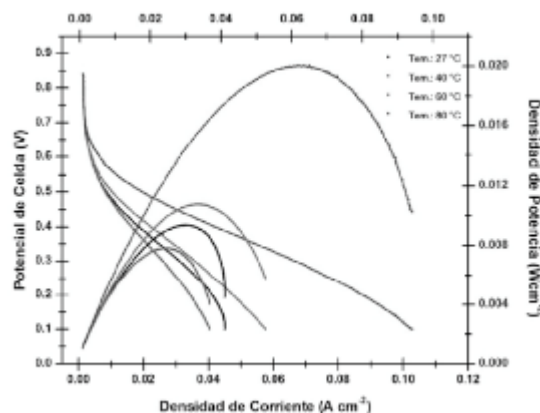


Figura 2. Curvas de Polarización y Densidad de Potencia a diferentes temperaturas de operación

Lo anterior debido a la presencia de otros materiales tales como el son el IrO₂ sobre el soporte de Ebonex dopado con Ta. De acuerdo con los datos que se reportan en la Tabla 4, puede observarse y confirmar que una temperatura de 80°C la celda de combustible presenta el mayor desempeño, ya que a temperaturas menores la densidad de potencia disminuye.

Tabla 4. Parámetros obtenidos del Desempeño de la Celda de Combustible a diferentes temperaturas.

Temp. (°C)	E _{máx} (V)	P _{máx} (Wcm ⁻²)	@ j (Acm ⁻²)
27	0.2803	0.0094	0.0335
40	0.2877	0.0078	0.0272
60	0.2921	0.0108	0.0368
80	0.2814	0.0200	0.0712

La parte inicial de la curva de polarización corresponde a la zona de activación, como su nombre lo indica, muestra la cantidad energía de activación que se requiere para llevar a cabo la reacción de reducción de O₂. Posteriormente se presenta un decaimiento en todas las curvas de polarización, lo que se atribuye principalmente a la resistencia de conducción protónica que ocurre en la membrana, a pérdidas por entrecruzamiento de los gases de reacción; pérdidas de corriente, reacciones de corrosión y a las propiedades de los materiales que se utilizan como electrodos. La parte final de la curva corresponde meramente a la transferencia de masa, es decir, cómo se desplaza la especie reactante hacia la superficie del electrodo lo que da lugar a la llamada corriente límite i_L, la cual recibe ese nombre porque es la corriente neta que se obtendrá (aun cuando se alimente más reactivo a la celda de combustible, esta no aumentará).

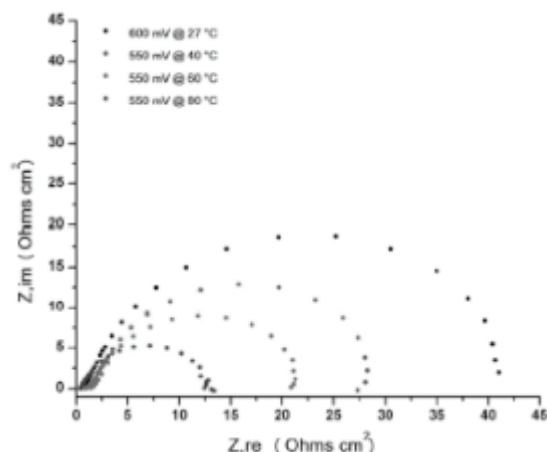


Figura 3. Diagrama de Nyquist para MEA de 5 cm² de área superficial, construido con Pt-IrO₂ (0.5 mg/cm²) por el lado del cátodo y Pt/C 30% sobre la GDL (0.77 mg/cm²) para el ánodo operando con H₂/O₂ a diferentes temperaturas de operación. Flujo de 100 ml/min. de O₂ y 50 ml/min de H₂. Presión de los gases, 60 psi para ambos.

En la figura 3, se muestra el diagrama de Nyquist que se obtuvo por la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica a diferentes temperaturas operando en modo celda de combustible a un potencial fijo de 550 mV (potencial en la zona de transferencia de carga). En este diagrama puede observarse claramente el efecto de la temperatura sobre la resistencia a la transferencia de carga, conforme la temperatura aumenta, la resistencia disminuye, lo que nos indica que el aumento de la temperatura hasta 80 °C mejora el desempeño de la celda de combustible.

En la tabla 5 se muestran las resistencias en serie y a la transferencia de carga en procesos electroquímicos que se obtuvieron del diagrama de Nyquist y que confirman lo antes mencionado.

Tabla 5. Resistencias serie y de transferencia de carga a las diferentes de operación de la celda.

Temp. (°C)	R _{serie} (Ωcm ²)	R _{TC} (Ωcm ²)
27	0.456	40.105
40	0.910	25.514
60	0.896	18.8
80	0.343	13.284

Para la construcción de las gráficas η vs. $\log j$ a las diferentes temperaturas de operación, se consideraron potenciales en el intervalo de 0.84 a 0.65 V (se tomó la zona de activación y algunos potenciales de la zona óhmica). La corrección de los potenciales, es decir, sin considerar la contribución del potencial que se genera con la presencia de la resistencia en serie, se calculó con la siguiente ecuación:

$$E_{\text{real}} = E_{\text{celda}} - j R_{\text{serie}} \quad (21)$$

A continuación se presentan las gráficas obtenidas de las cuales se determinó la pendiente de Tafel, el valor del coeficiente de transferencia y la corriente de intercambio a cada una de las temperaturas de operación. Como puede observarse en la fig. 4, no existe una tendencia de linealidad ya que los puntos son muy dispersos, por tal razón, lo que se decidió hacer fue trazar una línea que abarcará la mayor cantidad de puntos para cada una de las temperaturas y lograr así una linealidad con la que se determinarán los parámetros antes mencionados. En la fig. 5, se muestra la gráfica η vs. $\log j$ únicamente con los puntos que se ajustaron.

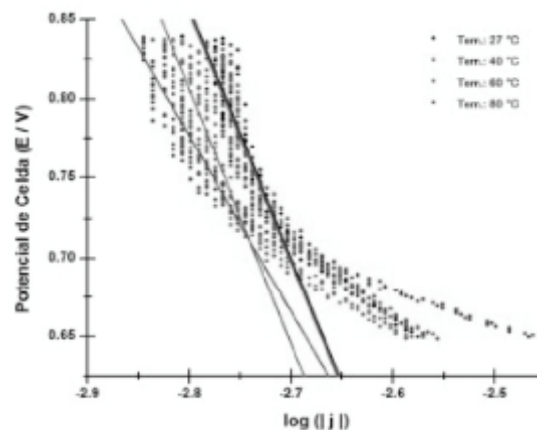


Figura 4. Gráfica η vs. $\log j$ con líneas de ajuste a diferentes temperaturas de operación en modo celda de combustible.

La pendiente de Tafel está dada por la ecuación 22:

$$b = 2.3 \frac{RT}{\alpha F} \quad (22)$$

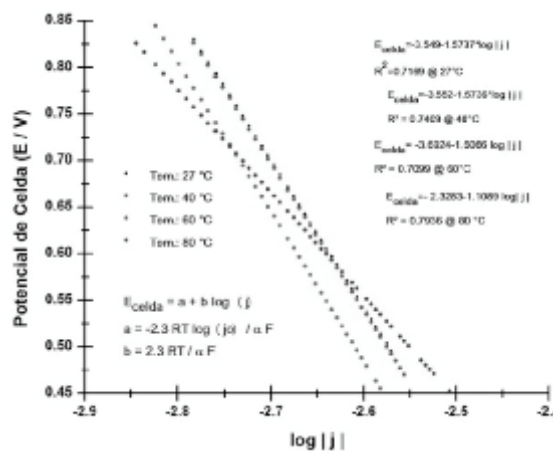


Figura 5. Gráfica ajustada a diferentes temperaturas de operación en modo FC con sus respectivas pendientes y ordenadas al origen.

Así como también la ordena al origen es equivalente a:

$$a = -2.3 \frac{RT \log |j_o|}{\alpha F} \quad (23)$$

Donde R es la constante de los gases (8.314 Jmol⁻¹K⁻¹), T, la temperatura de operación de la celda, α , el coeficiente de transferencia de carga, F la constante de Faraday (96,485 Cmol⁻¹) y j_o la densidad de corriente de intercambio. Conociendo dichos valores y los parámetros, a y b, obtenidos de las regresiones lineales, se determinaron los valores de j_o y α , resumidos en la tabla 6 para cada una de las temperaturas de operación.

Tabla 6. Valores obtenidos de la gráfica η vs. $\log j$ y de la pendiente de Tafel.

Temp. (°C)	a	b	α	$\log j_o$	j_o
27	-3.549	1.574	0.038	2.255	179.97
40	-3.552	1.574	0.039	2.257	180.82
60	-3.692	1.607	0.041	2.298	198.73
80	-2.328	1.109	0.063	2.100	125.79

De la tabla anterior puede observarse que a medida que la temperatura aumenta, la transferencia del primer electrón es mucho más fácil, ya que disminuye el valor de b, desde 1,574 hasta 1,109mV dec⁻¹, sin embargo, estos valores de potencial son muy altos, lo que nos indica que el catalizador no es muy eficiente además de considerar posibles fallas de conexión o mal contacto que aumenten la resistencia de la celda.

Por otro lado, el coeficiente a la transferencia está asociado a la fracción de especie que se reduce (RRO) y considerando los datos obtenidos de nuestra experimentación, la cantidad el oxígeno en la celda es muy poca y el proceso se lleva de manera muy lento, aunque se ve un ligero aumento del coeficiente respecto al aumento de temperatura.

Para el cálculo de la corriente límite, se utilizó la siguiente ecuación:

$$i_L = \frac{nFDC_B}{\delta} \quad (24)$$

Donde n es el número de electrones involucrados en la reacción, F la constante de Faraday, D, es el coeficiente de difusión, C_B, la concentración del reactante (O₂) en el seno de la solución y δ la capa difusa que para nuestro caso se consideró de 112 μ m.

De acuerdo con la literatura [4], el coeficiente de difusión del oxígeno está en función de la temperatura a la que se suministra en la celda de combustible, como lo muestra la ecuación 25.

Para determinar la concentración el reactante nos auxiliamos de la ecuación de los gases ideales (PV = nRT), como se sabe la concentración está dada por el número de moles entre volumen, así entonces la concentración está dada por $n/V = P/RT$.

$$a = -2.3 \frac{RT \log |j_o|}{\alpha F} \quad (25)$$

Así entonces para las diferentes temperaturas de operación se obtuvieron los siguientes valores:

Tabla 7. Valores calculados de i_L a diferentes temperaturas.

Tem. (K)	D _{Oxígeno} cm ² s ⁻¹	C _B	i_L / Amp.
298.15	2.88E-07	4.09E-05	2.03E-04
300.15	3.06E-07	4.06E-05	2.14E-04
313.15	4.49E-07	3.89E-05	3.01E-04
333.15	7.64E-07	3.66E-05	4.82E-04
353.15	1.22E-06	3.45E-05	7.27E-04

De igual manera se calcularon la entalpía, entropía y la energía libre de Gibbs, mediante las ecuaciones que se presentan la parte introductoria de este escrito. En la siguiente tabla 8 se resumen los valores obtenidos a cada una de las temperaturas de operación:

Tabla 8. Parámetros teóricos termodinámicos obtenidos para diferentes temperaturas de operación en modo celda de combustible.

Temp. (K)	ΔH kJ mol ⁻¹	ΔS kJ mol ⁻¹ K ⁻¹	ΔG kJ mol ⁻¹	E _{Tec.} Volts
298.15	-285.07	-0.1636	-236.29	1.225
300.15	-285.00	-0.1633	-235.98	1.223
313.15	-284.50	-0.1617	-233.87	1.212
333.15	-283.74	-0.1593	-230.67	1.195
353.15	-282.96	-0.1571	-227.48	1.179

4. Conclusiones

Se realizó una caracterización electroquímica en modo de celda de combustible utilizando Pt-IrO₂/Ebonex-Ta en el compartimiento del electrodo de oxígeno y se obtuvieron los parámetros electrocinéticos y termodinámicos en un régimen de temperatura de 27-80 °C. Se pudo observar que la temperatura afecta a la zona de activación al incremento de esta, sin embargo, esta también favorece a la zona mixta e incrementa la corriente límite. A mayor temperatura la velocidad de reacción y cinética electroquímica son afectadas en la zona mixta y en la zona difusiva teniendo un incremento de la eficiencia de la celda de combustible. Se obtuvo una corriente límite máxima de 0.10 A/cm² a 80°C y 0.1 V. Cabe mencionar que los resultados previos demuestran que es posible utilizar este material como cátodo en una celda de combustible que de igual manera pudiera ser utilizado como un electrolizador para la producción del combustible hidrogeno.

5. Referencias

1. G. Ramos-Sánchez, O. Solorza-Feria, International Journal of Hydrogen Energy, 35, **2010**, 12105-12110.
2. E. Fuentes Quezada, A. Rodríguez Castellanos, O. Solorza Feria, Tesis de Licenciatura T-140-10, ESIQIE-IPN. Enero **2011**.

3. Nigel Brandon, "Fuel Cells", Encyclopedia of Energy, Vol. 2, **2004**.
4. F. Barbir, PEM Fuel Cells: Theory and Practice, Ed. Elsevier Academia Press. USA **2005**.
5. Callen, Herbert B - Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics 2nd Edition, **2006**.



